

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-74270

⑮ Int. Cl. ⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月20日

C 09 B 1/22

7537-4H

C 09 K 1/26

7537-4H

C 09 K 19/60

B-6516-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 液晶表示用二色性色素

⑰ 特 願 昭62-229825

⑱ 出 願 昭62(1987)9月16日

⑲ 発 明 者 詫 摩 啓 輔 福岡県大牟田市平原町300番地
 ⑲ 発 明 者 黒 田 静 雄 福岡県大牟田市草木下41-9番地
 ⑲ 発 明 者 大 山 司 福岡県大牟田市小浜町98-1番地
 ⑲ 発 明 者 相 賀 宏 福岡県大牟田市正山町78番地
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

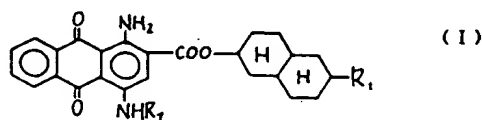
明 細 書

1. 発明の名称

液晶表示用二色性色素

2. 特許請求の範囲

1) 式 (1)



(式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示し、R₂は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す)で表される液晶表示用二色性色素。

2) デカヒドロナフチル基がトランス体である特許請求の範囲第1項記載の色素。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、液晶に使用する青色系の新規二色性色素に関するものである。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

近年、省エネルギーおよび小型化の観点から液晶表示素子が広く使用されるようになった。現在使用されている液晶表示素子の大部分は、ツイステッド・ネマチック型液晶の電気光学効果を利用したもので、2枚の偏光板と組み合わせることを必須条件として表示がなされ、使用に際して多くの制限を受けているのが実情である。これに替わる液晶表示方式として二色性色素をネマチック液晶に溶解した着色液晶組成物の電気光学効果を利用する、いわゆるゲスト-ホスト方式の液晶表示が検討され、すでにその一部は時計、家電製品、産業用計器等における表示素子として利用され始めている。

このゲスト-ホスト型液晶表示方式の原理は、ゲストである二色性色素分子がホストである液晶分子の配列にしたがって配向して配置することによる。すなわち、通常は電界である外部刺激を印加することにより、液晶分子は「オフ」状態から「オン」状態に配向方向を変化するが、これと同時に二色性色素分子も配向方向を変化する結果、両

状態における色素分子による光の吸収程度が変化し、表示がなされるという原理に基づいている。

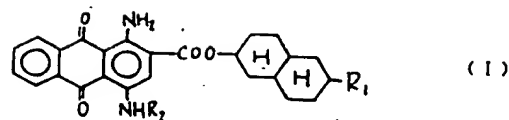
ここで使用される二色性色素は、(1)少量で十分な着色能力があること、(2)大きなコントラストを示すこと、(3)液晶に対し十分な相溶性を有すること、(4)耐久性に優れ、安定であり、長時間使用しても装置の性能を劣化させないこと等の条件を基本的に備えていることが最低限必要である。

上記の条件を具備するものとして、種々の二色性色素が提案され、既に一部はデジタルクロック、メーター等に使用され始めてはいるが、大きな二色比を示すものは耐久性に乏しかったり、耐久性は優れているが実用的に鮮明な表示が可能な程の二色性を有していないなど、まだ改良されるべき欠点を有しているのが多いのが現状である。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、このような状況を踏まえ鋭意検討した結果、大きな二色比を有し、かつ耐久性に優れた青色の新規二色性色素を見出すに至った。

即ち、本発明は液晶用色素として、式(1)



(式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示し、R₂は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す)で表される液晶表示用二色性色素を提供するものである。

本発明の二色性色素の特徴は、アントラキノ骨格の2位にデカヒドロナフチル基含有エステル基を導入したところであり、これにより類似の公知アントラキノ系二色性色素に比べ、二色性比が増加し、耐久性が著しく向上するものである。

一般式(1)におけるR₁の具体例としては水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等で示される基が挙げられ、また、一般式(1)におけるR₂としては水素原子、メチル基、エチル基、ブチル

基、フェニル基、4-エチルフェニル基、4-エトキシフェニル基、ベンジル基、4-エチルベンジル基、4-ブトキシベンジル基等の基が挙げられる。

本発明のアントラキノ系色素としては、1,4-ジアミノ-2-(デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニルアントラキノ、1,4-ジアミノ-2-(トランス-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニルアントラキノ、1-アミノ-2-(トランス-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-メチルアミノアントラキノ、1-アミノ-2-(トランス-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-エチルアミノアントラキノ、1-アミノ-2-(デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-メチルフェニルアミノアントラキノ、1-アミノ-2-(トランス-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-エトキシフェニルアミノアントラキノ、1-アミノ-2-(トランス-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-クロロフェニルアミノアントラキノ、1-アミノ-2(

トランス-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-ベンジルアミノアントラキノ、1-アミノ-2-(トランス-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-メチルベンジルアミノアントラキノ、1-アミノ-2-(デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-メチルフェニルアミノアントラキノ、1,4-ジアミノ-2-(6-クロル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニルアントラキノ、1,4-ジアミノ-2-(トランス-6-クロル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニルアントラキノ、1-アミノ-2-(トランス-6-クロル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-メチルアミノアントラキノ、1-アミノ-2-(トランス-6-クロル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-エチルアミノアントラキノ、1-アミノ-2-(6-クロル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-(4-メチルフェニル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2-(トランス-6-フロル-デカヒ

ドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-エトキシフェニル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-フロロ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-クロルフェニル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-フロロ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-ベンジルアミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-ブロロ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-メチルベンジル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(6-ブロロ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-メチルフェネチル)アミノアントラキノ、1,4-ジアミノ-2(6-メチル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニルアントラキノ、1,4-ジアミノ-2(トランス-6-メチル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニルアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-メチル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-メチルアミノアントラキノ、1-ア

ミノ-2(トランス-6-メチル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-ブチルアミノアントラキノ、1-アミノ-2(6-メチル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-メチルフェニル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-エチル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-ブトキシフェニル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-エチル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-クロルフェニル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-ブチル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-ベンジルアミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-イソプロピル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-メチルベンジル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(6-イソブチル-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-メチルフェネチル)アミノアントラキノ、1,4-ジアミノ-2(6-メトキ

シ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニルアントラキノ、1,4-ジアミノ-2(トランス-6-メトキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニルアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-メトキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-メチルアミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-メトキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-エチルアミノアントラキノ、1-アミノ-2(6-メトキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-(4-メチルフェニル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-エトキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-(4-エトキシフェニル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-エトキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-(4-クロルフェニル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-ブトキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-ベンジルア

ミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-ブトキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-メチルベンジル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(6-イソメトキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-メチルフェネチル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-イソブトキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4(4-クロルフェネチル)アミノアントラキノ、1-アミノ-2(トランス-6-オクチルオキシ-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ)カルボニル-4-メチルアミノアントラキノ等があげられるが、限定されるものではない。好ましくは、デカヒドロナフチル基はトランス体が用いられる。

本発明の一般式(1)で表される二色性色素は、常法を用いれば容易に合成することができる。

すなわち、一般式(1)の化合物は、1-アミノ-4-ニトロアントラキノ-2-カルボン酸を、塩化チオニル等で酸ハライド型にし、2-デカヒドロ

ナフトール類と反応してエステル化合物に誘導した後、ニトロ基を還元することにより $R_2 = H$ の場合の化合物が得られ、さらにこれをアルキルハライドまたはアラルキルハライドと反応することによって $R_2 =$ アルキル、アラルキルの化合物が容易に得られる。 $R_2 =$ アリールの場合は1-アミノ-4-ブロモアントラキノ-2-カルボン酸とアリールアミンと反応したのち2-デカヒドロナフトール類とエステル化することにより、容易に得ることができる。

こうして得られた一般式(1)の粗製色素は、再結晶、カラムクロマトグラフィー等により精製して、高純度の色素を得ることができる。

本発明の二色性色素は、液晶に含有させてカラー表示用液晶組成物として通常用いられている表示装置で使用できる。

使用する液晶としては、例えば4-シアノ-4'-n-ペンチルビフェニル、4-シアノ-4'-n-プロポキシビフェニル、4-シアノ-4'-n-ペントキシビフェニル、4-シアノ-4'-n-オ

クトキシビフェニル、4-シアノ-4'-n-ペンチルターフェニルなどのシアノ-ビフェニル系液晶混合物(例えばメルク社商品記号E-8)、あるいはトランス-4-n-プロピル-(4-シアノフェニル)-シクロヘキサン、トランス-4-n-ペンチル-(4-シアノフェニル)-シクロヘキサン、トランス-4-n-ヘプチル-(4-シアノフェニル)-シクロヘキサン、トランス-4-n-ペンチル-(4'-シアノビフェニル)-シクロヘキサンなどのシクロヘキサン系液晶混合物(例えばメルク社商品記号ZLI-1132、ZLI-1840)などあげることができる。

さらに液晶混合体にコレステリルノナノエート又は施光性4-シアノ-4'-イソペンチルビフェニルなどの光学活性物質を加えた電界無印加状態では、コレステリック相状態であり、電界印加状態でネマチック相状態に相転換する、いわゆるカイラルネマチック液晶混合物を使用することも出来る。液晶としては、上記の例に限定されるものでなく、その他のビフェニル系液晶、フェニルシ

クロヘキサン系液晶、シッフベース系液晶、エステル系液晶、ビリミジン系液晶、テトラジン系液晶、その他の液晶が単体または混合物として使用できる。

本発明にかかる色素の使用は一種のみでもよく、二種以上混合して使用することも出来る。使用する色素濃度は、色素が液晶に溶解する限度内であって、且つ色素分子が液晶分子の配向によって充分配向統制され得る範囲内であればよいが、一般には液晶に対し0.01~10重量%の濃度、好ましくは0.1~5重量%の濃度で使用するのがよい。

また、本発明にかかる二色性色素と他の二色性色素、あるいは二色性のない色素とを混合し所望の色相として使用することも可能であり、何ら限定されない。二色性色素の液晶への溶解は、所定量の色素を液晶と混合し、長時間かきまぜるかもしくは液晶が等方性液体となる温度以上に加熱し、かきまぜることによって行われ、所望のカラー表示用液晶組成物とすることができる。

(作用および効果)

従来のゲスト-ホスト型液晶表示方式に用いられている二色性色素は種々提案されているが、大きな二色比を示すものは耐久性に乏しかつたり、耐久性は優れているが実用的に鮮明な表示が可能な程の二色性を有していない等まだ欠点を有しているが、本発明の二色性色素はアントラキノ骨格の2位にデカヒドロナフチル基を含むエステル基を導入したことを特徴とし、大きな二色比を有すると同時に耐久性が著しく向上した。

このように該色素は実用上極めて価値ある色素である。

実施例

以下、本発明のアントラキノ系二色性色素の合成例を示し、次いで表-1に代表的な色素の構造、液晶中での二色比およびMerck社製液晶ZLI-1840中の最大吸収波長を示す。表-1に示す二色比は、各色素1.0重量%を代表的ネマチック液晶であるMerck社製液晶(商品番号ZLI-1840)に溶解し、あらかじめホモジニアス配向すべく処理した厚さ10 μ mの液晶セル中に封入したのち、

分光光度計の光路におき、液晶配列と平行な直線偏光をあてて測定した吸光度(A_{||})および液晶配列と直角な直線偏光をあてて測定した吸光度(A_⊥)を測定し、次式

$$\text{二色比} = \frac{A_{||}}{A_{\perp}}$$

より算出したものである。本発明の二色性色素はいずれも極めて高い二色比を示す。実施例中の「部」は重量部を示す。

実施例 1

オルトジクロロベンゼン150部、1-アミノ-4-ニトロアントラキノ-2-カルボン酸18.7部、ピリジン0.3部および塩化チオニル17.9部を含む混合物を30分攪拌後、100~105℃にて2時間加熱攪拌した。その後、減圧下で過剰の塩化チオニルを完全に留去したのち、デカヒドロ-2-ナフトール（シス/トランス=1:1）18.5部を加え、100~105℃にて、2時間加熱攪拌した。この反応混合物に90%含水ヒドラジン10部を加え、100~105℃にて2.5時間加熱攪拌して反応を

終了した。冷却後、メタノール180部中に排出して1時間攪拌し、氷冷を行い、濾過、メタノール洗浄後、乾燥した。20.5部の粗生成物を得、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン展開）により精製し、1,4-ジアミノ-2（デカヒドロ-2-ナフチルオキシ）カルボニルアントラキノ-10.5部（収率45%）を得た（表1中 №1色素）。次に、小ビーカーにメルク社製液晶ZLI-1840 100部に対し、上記色素1部を加え、約80℃にて加熱攪拌して完全に清澄な溶液とした。次いで、内容物を放置冷却した後、液晶表示素子内にこの着色液晶を減圧下封入した。この表示装置は、電圧無印加時に青色を示し、電圧印加時には電極部分のみが無色となり、良好なコントラストを示した。この精製色素の二色比は、極大吸収波長638nmにおいて10.3を示した。また、サンシャインウェザーメーターにより200時間の耐光テストでは吸収スペクトルおよび二色比の変化は1%以内で良好な結果を示した。

実施例 2

実施例1において用いたデカヒドロ-2-ナフトール（シス/トランス=1:1）の代わりに、トランス-デカヒドロ-2-ナフトールを用い、全く同様にして反応を行い、精製し、1,4-ジアミノ-2-（トランス-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ）カルボニルアントラキノ-10.5部（表1中 №2の化合物）を得た。本色素の二色比は極大吸収波長638nmにおいて、15.2と良好な値を示し、耐光テストにおいても前記同様良好な結果を得た。

実施例 3

実施例2で得られた1,4-ジアミノ-2（トランス-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ）カルボニルアントラキノ-10.5部、スルホラン47.5部、炭酸カリウム6.5部およびヨウ化メチル8.4部の混合物を60~65℃にて3時間攪拌し、冷却後濾過、水洗、乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン展開）にかけて精製し、1-アミノ-2（トランス-デカヒドロ-2-ナフチルオキシ）カルボニル-4-メチルアミノアントラキノ-10.5部（表1中 №3の化合物）4.7部（収率60%）を得た。本色素の二色比は極大吸収波長672nmにおいて14.1であり、耐光テストにおいても実施例1と同様、良好な結果を得た。

を得た。本色素の二色比は極大吸収波長672nmにおいて14.1であり、耐光テストにおいても実施例1と同様、良好な結果を得た。

実施例 4~28





上記と同様にして得られた色素（№4~№28の化合物）の構造と、二色比をまとめて表1に前記結果も含め示している。






（以下余白）

明細書の浄書(内容に変更なし)

明細書の浄書(内容に変更なし)

表-1

色素No	一般式(I)中の置換基の種類		基の立体構造	二色比		液晶溶解色
	R ₁	R ₂		液晶	溶解	
1	-H	-H	22/19222=1:1	10.5/	青	
2	-H	-H	トランス	15.2/	青	
3	-H	-CH ₃	トランス	14.1/	青	
4	-H	-C ₆ H ₅	トランス	15.0/	青	
5	-H	-CH ₂ - 	22/19222=1:1	9.9/	青	
6	-H	-CH ₂ - 	トランス	15.3/	青	
7	-H	-CH ₂ - 	トランス	14.7/	青	
8	-H	-CH ₂ CH ₂ - 	22/19222=1:1	10.1/	青	
9	-C ₂ H ₅	-H	22/19222=1:1	11.0/	青	
10	-C ₂ H ₅	-H	トランス	15.0/	青	

色素No	一般式(I)中の置換基の種類		基の立体構造	二色比		液晶溶解色
	R ₁	R ₂		液晶	溶解	
11	-C ₂ H ₅	-CH ₃	トランス	13.8/	青	
12	-C ₂ H ₅	-CH ₂ - 	22/19222=1:1	10.2/	青	
13	-F	-OC ₂ H ₅	トランス	13.9/	青	
14	-F	-CH ₂ - 	トランス	14.6/	青	
15	-Br	-CH ₂ - 	トランス	14.5/	青	
16	-CH ₃	-H	22/19222=1:1	10.8/	青	
17	-CH ₃	-H	トランス	15.0/	青	
18	-CH ₃	-CH ₂ - 	22/19222=1:1	10.1/	青	
19	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	トランス	14.1/	青	
20	-iso-C ₃ H ₇	-CH ₂ - 	トランス	14.6/	青	

明細書の浄書(内容に変更なし)

手続補正書(方式)

昭和62年12月2日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第229825 号

2. 発明の名称

液晶表示用二色性色素

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区森が関三丁目2番5号

名称 (312) 三井東圧化学株式会社

代表者 沢村 治夫

電話 03-592-4394

4. 補正により増加する発明の数

零

5. 補正命令の日付






昭和62年11月24日(発送)

6. 補正の対象

明細書の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書の第19~21頁の表-1の浄
別紙のとおり。(内容に変更なし)

色素No	一般式(I)中の置換基の種類		基の立体構造	二色比		液晶溶解色
	R ₁	R ₂		液晶	溶解	
21	-OCH ₃	-H	22/19222=1:1	10.1/	青	
22	-OCH ₃	-H	トランス	13.1/	青	
23	-OCH ₃	-C ₆ H ₅	トランス	13.5/	青	
24	-OCH ₃	-CH ₂ - 	22/19222=1:1	9.4/	青	
25	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ - 	トランス	13.2/	青	
26	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ - 	トランス	14.1/	青	
27	-OC ₂ H ₅ (iso)	-CH ₂ CH ₂ - 	22/19222=1:1	9.6/	青	
28	-OC ₂ H ₅ (iso)	-CH ₂ CH ₂ - 	トランス	12.1/	青	